

# METHOD AND DEVICE FOR IMAGE FORMING

**Patent number:** JP2002148858  
**Publication date:** 2002-05-22  
**Inventor:** UCHIDA TAKESHI; UCHIDA MASAFUMI;  
YAMAZAKI HIROSHI; YAMADA HIROYUKI  
**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND  
**Classification:**  
**- International:** G03G9/087; G03G9/08; G03G15/06;  
G03G15/08  
**- european:**  
**Application number:** JP20000338882 20001107  
**Priorlty number(s):** JP20000338882 20001107

**Report a data error here**

## **Abstract of JP2002148858**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an image forming method and an image forming device by which an image having an excellent electrifying characteristics and excellent sharpness is attained. **SOLUTION:** A developing method is provided by which developer is carried and fed by a developer carrier and is made to fly in a longitudinal developing area orthogonal to a carrying direction, and also the image forming method is provided in which either the developer carrier or an electrostatic latent image carrier has elasticity and by which the toner incorporated in the developer is obtained by salting and welding composite resin particles and colorant particles obtained by a multi-stage polymerization method, and the toner incorporates a releasing agent at the area other than the outermost layer of the composite resin particles.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-148858

(P2002-148858A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	P I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5
9/08			3 1 1 2 H 0 7 3
	3 1 1		3 6 5 2 H 0 7 7
	3 6 5	15/08	1 0 1
15/06	1 0 1	15/08	5 0 4 A
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 29 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-338882(P2000-338882)

(22) 出願日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 内田 剛

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 内田 雅文

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 山崎 弘

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法および画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 帯電特性に優れ、鮮鋭性の良好な画像を形成することができる画像形成方法及び画像形成装置を提供する。

【解決手段】 現像剤担持体により現像剤を担持して搬送し、搬送方向に直交する長手状の現像領域にて飛翔させる現像方法であって、現像剤担持体或いは静電潜像担持体の何れか一方が弾性を有し、現像剤に含まれるトナーが多段重合法により得られた複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着して得られ、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されていることを特徴とする画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 現像剤担持体により現像剤を担持して搬送し、搬送方向に直交する長手状の現像領域にてトナーを飛翔させる現像方法であって、現像剤担持体或いは静電潜像担持体の何れか一方が弾性を有し、現像剤に含まれるトナーが多段重合法により得られた複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着して得られ、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されていることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 トナーの飛翔が前記現像剤担持体に対して直流成分に交流成分を重ねた電圧を印加することにより行われることを特徴とする請求項 1 記載の画像形成方法。

【請求項 3】 トナーを押圧規制して搬送方向に直交する長手状の現像領域に搬送した後、該トナーを飛翔させて現像する画像形成方法であって、押圧規制部材の押圧力が  $10 \sim 100 \text{ N/m}$  の範囲であり、該トナーが、多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られ、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されていることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 4】 少なくとも前記現像剤担持体或いは前記静電潜像担持体を有し何れか一方が弾性を有することを特徴とする請求項 3 記載の画像形成方法。

【請求項 5】 前記トナーの形状係数が  $0.930 \sim 0.980$  であることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項記載の画像形成方法。

【請求項 6】 前記形状係数の変動係数が  $20\%$  未満であることを特徴とする請求項 5 記載の画像形成方法。

【請求項 7】 前記複合樹脂粒子は二段重合法により得られ、ピークまたはショルダー分子量が  $100,000 \sim 1,000,000$  の高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、ピークまたはショルダー分子量が  $1,000 \sim 50,000$  の低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中心部（核）に離型剤が含有されていることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項記載の画像形成方法。

【請求項 8】 前記複合樹脂粒子は三段重合法により得られ、ピークまたはショルダー分子量が  $100,000 \sim 1,000,000$  の高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、ピークまたはショルダー分子量が  $25,000 \sim 150,000$  の樹脂から形成される中間層と、ピークまたはショルダー分子量が  $1,000 \sim 50,000$  の低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層に離型剤が含有されていることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項記載の画像形成方法。

【請求項 9】 前記トナーが少なくとも樹脂と着色剤と離型剤を含むものであって、破碎強度指数が  $0.1 \sim 0.8$  であることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1

項記載の画像形成方法。

【請求項 10】 前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に結晶性ポリエステルが含有されていることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項記載の画像形成方法。

【請求項 11】 前記複合樹脂粒子は二段重合法により得られ、ピークまたはショルダー分子量が  $100,000 \sim 1,000,000$  の高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、ピークまたはショルダー分子量が  $1,000 \sim 50,000$  の低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中心部（核）に結晶性ポリエステルが含有されていることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項記載の画像形成方法。

【請求項 12】 前記複合樹脂粒子は三段重合法により得られ、ピークまたはショルダー分子量が  $100,000 \sim 1,000,000$  の高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、ピークまたはショルダー分子量が  $25,000 \sim 150,000$  の樹脂から形成される中間層と、ピークまたはショルダー分子量が  $1,000 \sim 50,000$  の低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層に結晶性ポリエステルが含有されていることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項記載の画像形成方法。

【請求項 13】 前記トナーが少なくとも樹脂と着色剤と結晶性ポリエステルを含有するトナーであって、破碎強度指数が  $0.1 \sim 0.8$  である請求項 1～4 の何れか 1 項記載の画像形成方法。

【請求項 14】 現像剤担持体により現像剤を担持して搬送し、搬送方向に直交する長手状の現像領域にてトナーを飛翔させる現像装置を用い、先端縁部が前記現像領域内に位置し、且つ前記現像剤担持体と該現像剤担持体に対向される静電潜像担持体との間にて両担持体から圧接されることにより両担持体間の空隙距離を所定値に設定する位置決め部材を有し、前記現像剤担持体或いは前記静電潜像担持体の何れか一方が弾性を有する画像形成装置において、現像剤に含まれるトナーが多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されていることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 15】 前記現像装置は、トナーの飛翔が前記現像剤担持体に対して直流成分に交流成分を重ねた電圧を印加することにより行われる現像装置であることを特徴とする請求項 14 記載の画像形成装置。

【請求項 16】 搬送方向に直交する長手状の現像領域にトナーを押圧規制して現像領域に搬送した後、トナーを飛翔させる現像装置を有し、前記押圧規制部材の押圧力が  $10 \sim 100 \text{ N/m}$  の範囲にあり、該トナーが多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られ、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されていることを特徴とする画像

形成装置。

【請求項17】 前記現像装置は、少なくとも前記現像剤担持体或いは前記静電潜像担持体の何れか一方が弾性を有し、搬送方向に直交する長手状の現像領域にトナーを押圧規制して現像領域に搬送した後、トナーを飛翔させる現像装置であることを特徴とする請求項16記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画像形成方法および画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真現像方法の一種で、現像剤担持体により現像剤を担持して搬送し、搬送方向に直交する長手状の現像領域にてトナーを飛翔させる現像方法において、先端縁部が前記現像領域内に位置し、且つ前記長手方向と平行となるように設けられ前記現像剤担持体と該現像剤担持体に対向される静電潜像担持体との間にて両担持体から圧接される機構のものがある。これにより両担持体間の空隙距離を所定値に設定する位置決めをすることが出来、又フレキシブル現像スリーブおよび押圧規制部材により現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成することも出来る（特開平11-184243号公報）。

【0003】しかしながら、この現像方法はトナーが現像剤担持体上で破碎し、現像剤担持体に融着する問題があった。また、従来のトナーでは、トナーの形状が揃いであるため、帯電量分布が広く弱帯電トナーを多く含むため、高温高湿下でのカブリ、転写不良の問題があった。

【0004】一方、形状が揃い、粒度分布、帯電量分布がシャープなトナー粒子を得るための方法として、例えば乳化重合法により得られる樹脂粒子と着色剤粒子とを会合（凝集および融着）させる方法が知られている（例えば特開平5-265252号公報参照）。

【0005】前記の現像方法においては、搬送方向に直交する長手状の現像領域にトナーを押圧規制して現像領域に搬送する工程があるため、トナーの耐破碎性および現像剤担持体への耐融着性が要求される。そしてトナーの耐破碎性および現像剤担持体への耐融着性に優れたトナーを得るためには、トナー粒子を構成する樹脂として分子量の高い樹脂を使用する必要がある。

【0006】他方、画像支持体（転写紙）に対する良好な接着性すなわち定着性を確保するためには、当該トナー粒子を構成する樹脂として分子量の低い樹脂を使用する必要がある。

【0007】このため、画像支持体に対する良好な接着性を確保しながら、トナーの耐破碎性および現像スリーブへの耐融着性に優れたトナーを得るためには、当該トナー粒子中に、低分子量領域に極大値を有する低分子量樹脂と、高分子量領域に極大値を有する高分子量樹脂と

が含有されていること（分子量がいわゆる二山分布であること）が好ましい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の如き背景の基でなされた。

【0009】（1）低分子量樹脂および高分子量樹脂を含有するトナー粒子を、樹脂粒子と着色剤粒子とを会合させることによって形成する場合には、低分子量樹脂からなる樹脂粒子と、高分子量樹脂からなる樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中で会合（凝集および融着）させる必要がある。

【0010】しかしながら、このような方法により得られるトナー粒子は、粒子間において、樹脂成分の分子量や組成（例えば、低分子量樹脂と高分子量樹脂との組成比）にバラツキを生じやすい。この結果、高分子量樹脂の導入によるトナーの耐破碎性および現像スリーブへの耐融着性の向上を十分に図ることができない。

【0011】（2）特開平9-265210号公報には、着色剤の存在下に、エチレン性不飽和単量体の乳化重合を2回繰り返して行うことにより、分子量分布に2つの極大値を有する樹脂成分と着色剤とを含有してなる複合樹脂粒子（着色剤含有複合樹脂粒子）を調製し、この着色剤含有複合樹脂粒子を会合（凝集および融着）させる工程を含むトナーの製造方法が開示されている。

【0012】このような方法によれば、複合樹脂粒子（分子量分布に2つの極大値がある樹脂粒子）を会合させるので、得られるトナー粒子間における樹脂成分の分子量や組成のバラツキをある程度小さくすることができる。

【0013】しかしながら、上記公報に記載の方法によれば、単量体の重合が着色剤の存在下に行われるために、得られるトナーに下記のような問題が生じる。

【0014】（a）重合系に存在する着色剤により単量体の重合反応が阻害される結果、所期の分子量を有する複合樹脂粒子（着色剤含有複合樹脂粒子）を得ることができず、このような複合樹脂粒子を会合して得られるトナーによれば、所期の分子量に達していない樹脂成分（溶融粘度の低い樹脂成分）に起因して、現像スリーブへの耐融着性を十分に発揮することができず、現像装置の汚染や画像むらを発生させることがある。

【0015】（b）着色剤により単量体の重合反応が阻害される結果、当該単量体やオリゴマーがトナー中に残留し、これにより、当該トナーを用いて行われる画像形成方法の熱定着工程において異臭が発生することがある。

【0016】（c）着色剤により単量体の重合反応が阻害されて均一な重合が行われないうことにより、トナー粒子の表面特性にバラツキを生じる。この結果、帯電量分布が広くなり、当該トナーを用いて形成される画像の鮮鋭性が相なわれることがある。

【0017】上記のような事情に基づいて、本発明者等は、多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーおよびその製造方法等について提案している（特願平11-95889号明細書参照）。

【0018】この明細書に記載のトナーは、トナー粒子間における組成・分子量・表面特性の均質性に優れており、当該トナーによれば、画像支持体に対する良好な接着性（定着性）を確保しながら、トナーの耐破砕性およびキャリア、現像スリーブへの耐融着性の向上を図ることができることとともに、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができる。

【0019】しかしながら、このようなトナーについて、耐オフセット性のさらなる向上を図るために、トナー粒子内に離型剤を導入することが考えられる。

【0020】又、このようなトナーについて、定着性のさらなる向上を図るために、定着性改良剤である結晶性ポリエステルをトナー粒子内に導入することが考えられる。

【0021】ここに、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルをトナー粒子内に導入する方法として、複合樹脂粒子と着色剤粒子との塩析／融着工程において、離型剤粒子及び／又は結晶性ポリエステル粒子を水中に分散させてなる分散液（エマルジョン）を添加し、複合樹脂粒子と、着色剤粒子と、離型剤粒子及び／又は結晶性ポリエステル粒子とを塩析／融着（会合）させる方法が考えられる。

【0022】しかしながら、本発明者等の実験によれば、樹脂粒子と、着色剤粒子と、離型剤粒子及び／又は結晶性ポリエステル粒子とを塩析／融着させて得られたトナー粒子は、十分な破砕強度を有するものでないことが確認された。

【0023】この理由としては、得られるトナー粒子において、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルの連続相（破砕の起点となる比較的大きなドメイン）が樹脂粒子の界面に介在するためであると考えられる。

【0024】このため、離型剤粒子及び／又は結晶性ポリエステル粒子を会合して得られたトナーを、長期にわたる画像形成に供すると、破砕によって生じた微粉により、フィルミング、カブリなどが発生するおそれがある。

【0025】一方、最近における複写機の小型化および低消費電力化などの要請から、従来のものより一層低温で定着可能なトナーの開発が強く望まれている。このため、トナーとしては、定着可能な最低温度（最低定着温度）と、オフセット現象が発生しない最高温度の範囲（定着可能温度域）が広いことが望ましい。

【0026】しかしながら、本発明者等の実験によれば、樹脂粒子と、着色剤粒子と、離型剤粒子及び／又は結晶性ポリエステル粒子とを塩析／融着させて得られた

トナーは、十分に広い定着可能温度域を有するものでなかった。

【0027】本発明の第1の目的は、所期の分子量分布を有する樹脂から構成され、トナー粒子間における組成・分子量・表面特性のパラツキがなく帯電量分布がシャープな会合型のトナーを使用し、画像鮮鋭性に優れた高品位な画像を得られる画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0028】本発明の第2の目的は、画像支持体に対する良好な接着性を確保しながら、トナーの耐破砕性およびキャリア、現像スリーブへの耐融着性の良好な画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0029】本発明の第3の目的は、画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることのない画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0030】本発明の第4の目的は、帯電特性に優れ、鮮鋭性の良好な画像を形成することができる画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0031】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の目的～第4の目的は、上記の請求項1～請求項13記載の画像形成方法、および請求項14～請求項17記載の画像形成装置によって達成することができる。

【0032】上記、発明に用いられている字句について、下記に説明する。

(1) 本発明に用いるトナーを構成する「複合樹脂粒子」とは、樹脂からなる核粒子の表面を覆うように、当該核粒子を形成する樹脂とは分子量及び／又は組成の異なる樹脂からなる1または2以上の被覆層が形成されている多層構造の樹脂粒子をいうものとする。

【0033】また、複合樹脂粒子の「中心部（核）」とは、複合樹脂粒子を構成する「核粒子」をいう。

【0034】また、複合樹脂粒子の「外層（殻）」とは、複合樹脂粒子を構成する「1または2以上の被覆層」のうち最外層をいう。

【0035】また、複合樹脂粒子の「中間層」とは、中心部（核）と外層（殻）の間に形成される被覆層をいうものとする。

【0036】複合樹脂粒子の分子量分布は単分散ではなく、また、複合樹脂粒子は、通常、その中心部（核）から外層（殻）にかけて分子量勾配を有している。

【0037】(2) 本発明において、複合樹脂粒子を得るための「多段重合法」とは、単量体（ $n$ ）を重合処理（第 $n$ 段）して得られた樹脂粒子（ $n$ ）の存在下に、単量体（ $n+1$ ）を重合処理（第 $n+1$ 段）して、当該樹脂粒子（ $n$ ）の表面に、単量体（ $n+1$ ）の重合体（樹脂粒子（ $n$ ）の構成樹脂とは分散及び／又は組成の異なる樹脂）からなる被覆層（ $n+1$ ）を形成する方法をいうものとする。

【0038】ここに、樹脂粒子（ $n$ ）が核粒子である場

合 ( $n=1$ ) には、「二段重合法」となり、樹脂粒子 ( $n$ ) が複合樹脂粒子である場合 ( $n \geq 2$ ) には、三段以上の多段重合法となる。

【0039】(3) 本発明において、「塩析/融着」とは、塩析(粒子の凝集)と融着(粒子間の界面消失)とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。

【0040】塩析と融着とを同時に行わせるためには、複合樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上の温度条件下において粒子(複合樹脂粒子、着色剤粒子)を凝集させる必要がある。

【0041】(4) 本発明において、「破碎強度指数」とは、トナー粒子の破碎されやすさを示す指標であって、具体的には、下記の測定方法により求められる指数をいう。

【0042】測定方法

トナー(試料) 30gと、ガラスビーズ「GB503M」(東芝パロティーニ社製、粒子径: 2mm) 100gとを2リットルのポリエチレンポットに入れ、タービュラーミキサーにより60秒間混合攪拌した後、330メッシュの試験篩でガラスビーズを分離除去する。

【0043】そして、混合攪拌前後において、全トナー粒子中における2~4 $\mu$ mの小粒子の個数割合(%)を測定し、下記の式により算出する。

【0044】破碎強度指数 =  $(N - N_0) / 60$

(式中、Nは、混合攪拌後における2~4 $\mu$ mの小粒子の個数%であり、N<sub>0</sub>は、混合攪拌前における2~4 $\mu$ mの小粒子の個数%である。)

尚、「小粒子の個数%」は、コールターマルチサイザーを用いて測定された値である。具体的には、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース(日科機社製)、パーソナルコンピュータを接続して使用する。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては100 $\mu$ mのものを用いて、2 $\mu$ m以上(例えば2~40 $\mu$ m)のトナーの体積分布を測定して算出した。

【0045】(5) 請求項3における本発明では、トナーを現像領域に押圧規制して搬送させる押圧規制部材の押圧力は、トナーを速やかに帯電させ、適度の搬送量を得る観点から10~100N/mとされる。

【0046】押圧力が10~100N/mより大きいと、押圧部でトナーの破碎が発生し、現像ロールにトナーが融着し、白スジなどの画像不良が発生する。一方、10N/m未満では、帯電不良が発生しカブリの原因となる。さらに搬送過多によるトナーこぼれが発生し、こぼれたトナーによる画像欠陥が発生する。

【0047】(6) 本発明では、形状係数が0.930~0.980であるトナーが好ましく用いられる。

【0048】形状係数が0.930~0.980の範囲で安定した搬送量、シャープな帯電量分布、十分な画

像濃度が得られる。形状係数が0.93未満では、トナーの形状が不均一であるため帯電量がブロードになり、現像に寄与できるトナーの比率が減少し、且つ弱帯電トナーが増加するために画像にカブリが増加する。一方、形状係数が0.98より大きいと、現像ロールとトナーの付着力が過多となり画像濃度が低下する。また、現像ロール上のトナーの入れ替わりが充分行われず、現像ゴーストが起りやすい。

【0049】さらに、形状係数の変動係数は20%未満であることが好ましい。形状係数が均一であることでも帯電量分布がシャープになり、尖鋭で濃度の高い画像が得られる。

【0050】尚、本発明における形状係数及び変動係数とは下記の如きものである。

形状係数 = 粒子の投影面積 / (粒子の最大径 / 2)<sup>2</sup>  $\pi$   
 ここにおいて、粒子の最大径とはトナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線で挟んだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅である。また、粒子の投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積である。

【0051】変動係数(%) =  $(S / K) \times 100$   
 式中のSはトナーの形状係数の標準偏差を示し、Kは形状係数の平均値を示す。

【0052】この形状係数の変動係数は20%未満が好ましく、より好ましくは16%未満がよい。形状係数の変動係数が20%未満であることにより、帯電量分布がシャープとなり画質が向上する。

【0053】上記形状係数及び形状係数の変動係数は、東亜医用電子社製のFPIA-2000で測定したものである。

【0054】本発明の作用効果をまとめると下記の如くである。

(1) 多段重合法によって得られる複合樹脂粒子中には、組成及び/又は分子量が異なる複数の樹脂が存在することになる。従って、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させることにより得られるトナーは、トナー粒子間において、組成・分子量・表面特性のバラツキがきわめて小さい。

【0055】このようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、画像支持体に対する良好な接着性(高い定着強度)を維持しながら、トナーの耐破碎性およびキャリア、現像スリーブへの耐融着性の向上を図ることができ、適度の光沢を有する画像を得ることができる。

【0056】(2) 本発明に用いるトナーは、着色剤の不存在下において複合樹脂粒子を形成し、当該複合樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させることにより調製されるものである。

【0057】このように、複合樹脂粒子の調製と着色剤



の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることはない。このため、本発明に用いるトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、トナーの付着による定着装置（定着器）の汚染や画像汚れを発生させることはない。

【0058】又、複合樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られるトナー粒子中に単量体やオリゴマーが残留するようなことはなく、当該トナーを使用する画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることはない。

【0059】さらに、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。

【0060】（3）多段重合法によれば、樹脂成分の分子量分布の制御に自由度があり、分子量分布を容易に制御することができる。

【0061】（4）離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する複合樹脂粒子を塩析／融着して得られるトナー粒子には、複合樹脂粒子の大きさに相当するサブミクロン領域に、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルのドメインが1つ以上存在する。従って、本発明に用いるトナーを構成するトナー粒子には、十分な量の離型剤及び／又は結晶性ポリエステルが含有されるとともに、当該トナー粒子間において、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルの存在量にバラツキがない。

【0062】（5）塩析／融着に供される複合樹脂粒子の最外層には、粒子間接着力を低下させる離型剤及び結晶性ポリエステルが含有されておらず、しかも、当該最外層は、接着性の良好な低分子量樹脂から形成されている。

【0063】従って、複合樹脂粒子同士が強固に接着し、破砕強度の高い融着粒子（トナー粒子）が形成される。

【0064】

【発明の実施の形態】本発明に用いるトナー

請求項1～請求項17に係る本発明に用いるトナーは、多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域（中心部または中間層）に離型剤が含有されている点に特徴を有する。

【0065】請求項10～請求項13に係る本発明に用いるトナーは、多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域（中心部または中間層）に結晶性ポリエステルが含有されている点に特徴を有する。

【0066】複合樹脂粒子

本発明に用いるトナーを得るための複合樹脂粒子としては、（1）高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、

前記中心部（核）に離型剤が含有されている複合樹脂粒子、（2）高分子量樹脂から形成される中心部（核）

と、中間分子量樹脂から形成される1または2以上の中間層と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層の少なくとも1層に離型剤が含有されている複合樹脂粒子、（3）高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中心部（核）に結晶性ポリエステルが含有されている複合樹脂粒子、（4）高分子量樹脂

から形成される中心部（核）と、中間分子量樹脂から形成される1または2以上の中間層と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層の少なくとも1層に結晶性ポリエステルが含有されている複合樹脂粒子を挙げることができる。

【0067】上記のような複合樹脂粒子を塩析／融着することにより、本発明に用いるトナー中に、高分子量樹脂および低分子量樹脂を導入することができる。

【0068】ここに、複合樹脂粒子の中心部（核）を構成する「高分子量樹脂」は、GPCにより測定される分子量分布において、100,000～1,000,000の範囲にピークまたはショルダーを有する樹脂であり、120,000～500,000の範囲にピークまたはショルダーを有するものであることが好ましい。

【0069】かかる高分子量樹脂を導入することにより、得られるトナーに十分な内部凝集力（高温時の耐オフセット性）を付与することができる。

【0070】又、複合樹脂粒子の外層（殻）を構成する「低分子量樹脂」は、GPCにより測定される分子量分布において、1,000～50,000の範囲にピークまたはショルダーを有する樹脂であり、3,000～20,000の範囲にピークまたはショルダーを有するものであることが好ましい。

【0071】かかる低分子量樹脂を導入することにより、得られるトナーに優れた定着性（画像支持体に対する接着性）を付与することができる。

【0072】複合樹脂粒子の中間層を構成する「中間分子量樹脂」は、GPCにより測定される分子量分布において、25,000～150,000の範囲にピークまたはショルダーを有する樹脂であり、複合樹脂粒子の中間層を構成する中間分子量樹脂のピーク分子量は、当該複合樹脂粒子の中心部（核）を構成する高分子量樹脂のピーク分子量と、当該複合樹脂粒子の外層（殻）を構成する低分子量樹脂のピーク分子量との間に存在することが必要とされる。

【0073】これにより、当該複合樹脂粒子の中心部（核）と、外層（殻）との間に分子量勾配が形成される。

【0074】本発明に用いるトナーを構成する樹脂の分子量分布は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を使用し、測定されたスチレン換算の分子量

である。

【0075】GPCによる樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料0.5～5.0mg（具体的には例えば1mg）に対してテトラヒドロフラン（THF）を1ml加え、室温にてマグネチックスターラなどを用いて攪拌を行って十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ0.45～0.50μmのメンブランフィルターで処理した後にGPCへ注入する。

【0076】GPCの測定条件としては、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。

【0077】例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H, G2000H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。また、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）またはUV検出器を用いることが好ましい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて測定した検量線を用いて算出する。検量線測定用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0078】本発明に用いるトナーを構成する複合樹脂粒子を得るための重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、「酸性基を有するラジカル重合性単量体」および「塩基性基を有するラジカル重合性単量体」から選ばれた少なくとも1種類の単量体を使用することが好ましい。

【0079】（1）ラジカル重合性単量体  
ラジカル重合性単量体としては特に限定されるものではなく、要求される特性に応じて、従来公知の単量体を1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0080】かかるラジカル重合性単量体としては、芳香族系ビニル単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を挙げることができる。

【0081】芳香族系ビニル単量体としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2, 4-ジメチル

スチレン、3, 4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0082】（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、γ-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0083】ビニルエステル系単量体としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0084】ビニルエーテル系単量体としては、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0085】モノオレフィン系単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0086】ジオレフィン系単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、クロロブレン等が挙げられる。

【0087】ハロゲン化オレフィン系単量体としては、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

【0088】（2）架橋剤

トナーの特性を改良するための架橋剤として、ラジカル重合性架橋剤を添加してもよい。

【0089】かかるラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有する化合物が挙げられる。

【0090】使用する単量体（単量体混合物）に占めるラジカル重合性架橋剤の割合としては0.1～10質量%であることが好ましい。

【0091】（3）酸性基を有するラジカル重合性単量体

酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等のカルボン酸基含有単量体；スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル等のスルホン酸基含有単量体が挙げられる。

【0092】酸性基を有するラジカル重合性単量体の全



部または一部は、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩またはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であってもよい。

【0093】使用する単量体（単量体混合物）に占める酸性基を有するラジカル重合性単量体の割合としては0.1～20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～15質量%である。

【0094】（4）塩基性基を有するラジカル重合性単量体

塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系化合物を挙げることができる。かかるアミン系化合物の具体例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、およびこれらの第4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド；ビニルピリジン、ビニルピロリドン；ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド、N,N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N,N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0095】使用する単量体（単量体混合物）に占める塩基性基を有するラジカル重合性単量体の割合としては0.1～20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～15質量%である。

【0096】〔連鎖移動剤〕複合樹脂粒子を構成する樹脂の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることができる。

【0097】連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく、例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステルなどのメルカプトアルキルカルボン酸エステル、ターピノーレン、四臭化炭素および $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等が使用される。好ましいものとしては、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸t-ブチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル、エチレングリコールのチオグリコール酸エステル、ネオペンチルグリコールのチオグリコール酸エステル、ペンタエリス托ールのチオグリコール酸エステルを挙げることができる。このうち、トナー加熱定着時の臭気を抑制する観点でn-

オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステルが特に好ましく用いられる。

【0098】〔重合開始剤〕複合樹脂粒子を得るためのラジカル重合開始剤は、水溶性のラジカル重合開始剤であれば適宜使用することができる。

【0099】ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4,4'-アゾビス4-シアノ吉草酸およびその塩、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。

【0100】さらに、上記のラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とすることができる。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇して重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

【0101】重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であれば特に限定されないが、例えば50～90℃の範囲とされる。但し、過酸化水素と還元剤（アスコルビン酸等）との組合せなどの常温開始の重合開始剤を用いることにより、室温またはそれ以上の温度で重合することも可能である。

【0102】〔界面活性剤〕前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行う必要がある。

【0103】この際に使用することのできる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なもの例として挙げることができる。

【0104】イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4-ジアゾ-ビス- $\beta$ -ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

【0105】又、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシドとポリエチレンオキシドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキシド、高級脂肪酸とポリエチレング

リコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げることができる。好ましくは下記一般式(1)のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩である。

【0106】一般式(1)  $R_1(OR_2)_nOSO_3M$   
(ここにおいて $R_1$ :炭素数6~22のアルキル基、またはアリールアルキル基、 $R_2$ :炭素数2~6のアルキレン基、 $n$ :正の整数、 $M$ :1価の金属元素である。)具体的には $C_{10}H_{21}-O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$ 、 $C_{10}H_{21}-O(CH_2CH_2O)_3SO_3Na$ 、 $C_{12}H_{25}-O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$ 、 $C_{12}H_{25}-O(CH_2CH_2O)_3SO_3Na$ 等の化合物である。

【0107】複合樹脂粒子の重量平均粒径(分散粒子径)は、10~1000nmの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは30~300nmの範囲とされる。

【0108】この重量平均粒径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定された値である。

【0109】本発明に用いるトナーを構成する樹脂成分(複合樹脂粒子により導入される樹脂)のガラス転移温度( $T_g$ )は48~74℃の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは52~65℃である。

【0110】また、当該樹脂成分の軟化点は95~140℃の範囲にあることが好ましい。ここで、樹脂成分のガラス転移点( $T_g$ )とは、DSCにて測定された値をいい、ベースラインと吸熱ピークの傾きとの交点をガラス転移点とする。具体的には、示差走査熱量計を用い、100℃まで昇温しその温度にて3分間放置した後に降下温度10℃/minで室温まで冷却する。次いで、このサンプルを昇温速度10℃/minで測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線と、ピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点をガラス転移点として示す。

【0111】ここに、測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を使用することができる。

【0112】また、樹脂成分の軟化点とは、フローテスターを使用して測定された値をいう。具体的には、フローテスター「CFT-500」(島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔の径1mm、長さ1mm、荷重20kg/cm<sup>2</sup>、昇温速度6℃/minの条件下で1cm<sup>3</sup>の試料を熔融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点として示す。

【0113】〔離型剤〕請求項1~請求項17に係る本発明に用いるトナーは、最外層以外の領域(中心部または中間層)に離型剤及び/又は結晶性ポリエステルを含有する複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られる会合型のトナー粒子からなる。

【0114】本発明に用いるトナーを構成する離型剤としては、種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを例示することができる。具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ワックス、これらオレフィン系ワックスの変性物、カルナウバワックスやライスワックス等の天然ワックス、脂肪酸ビスアミドなどのアミド系ワックスなどを挙げることができる。

【0115】本発明に用いるトナーを構成する好適な離型剤として、下記一般式(2)で示される結晶性のエステル化合物(以下、「特定のエステル化合物」という。)からなるものを挙げることができる。

【0116】一般式(2)  $R^1-(OCO-R^2)_n$   
(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数が1~50の炭化水素基を示し、 $n$ は1~4の整数である。)

特定のエステル化合物を示す一般式(2)において、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。

【0117】炭化水素基 $R^1$ の炭素数は1~40とされ、好ましくは1~20、更に好ましくは2~5とされる。

【0118】炭化水素基 $R^2$ の炭素数は1~40とされ、好ましくは16~30、更に好ましくは18~26とされる。

【0119】また、一般式(2)において、 $n$ は1~4の整数とされ、好ましくは2~4、さらに好ましくは3~4、特に好ましくは4とされる。

【0120】上記の特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

【0121】特定のエステル化合物の具体例としては、下記式(1)~(20)に示す化合物を例示することができる。

【0122】

【化1】

- (1)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- (2)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- (3)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- (4)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$
- (5)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3$
- (6) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
- (7) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- (8) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- (9) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3$$
- (10) 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- (11) 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- (12) 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- (13) 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- (14) 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- (15) 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

【0123】

【化2】

- (16) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3$$
- (17) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
- (18) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3$$
- (19) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
- (20) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$$

成する離型剤の含有割合としては、通常 1～30 質量%とされ、好ましくは 2～20 質量%、更に好ましくは 3～15 質量%とされる。

【0125】複合樹脂粒子における離型剤の含有領域請求項 1～請求項 17 に係る本発明に用いるトナーにおいて、これを構成する複合樹脂粒子における離型剤及び／又は結晶性ポリエステルは、当該複合樹脂粒子の最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有される。

【0126】このように、複合樹脂粒子の最外層には、粒子間接着力を低下させる離型剤が含有されていないので、当該複合樹脂粒子同士は、塩析／融着工程において強固に接着し、破砕強度の高い融着粒子が形成される。

【0127】【結晶性ポリエステル】樹脂粒子中に含有される結晶性ポリエステルは、当該樹脂粒子を融着させて得られるトナーに良好な定着性（画像支持体に対する接着性）を付与する化合物である。

【0128】結晶性ポリエステルの物性かかる結晶性ポリエステルの融点は 50～130℃であることが好ましく、更に好ましくは 60～120℃とされる。

【0129】50～130℃の範囲に融点を有する結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、その全体の熔融粘度を下げる事が可能となり、紙等に対する接着性の向上を図ることができる。しかも、当該結晶性ポリエステルが存在しても、高温側の弾性率が好ましい範囲に維持されるため、良好な耐オフセット性が発揮される。結晶性ポリエステルの融点が 50℃未満の場合には、定着性自体は向上するものの、保存性が低下し実用性に問題を生じることがある。一方、融点が 130℃を超える場合には、熔融開始温度が高くなるために、定着性の向上に対する寄与が低く、定着性改良の効果発揮が少なくなる。

【0130】ここに、結晶性ポリエステルの融点とは、示差熱量分析装置（DSC）にて測定された値をいう。具体的には、0℃から 200℃まで 10℃/min の条件で昇温（第一昇温過程）したときに測定される吸熱ピークの最大ピークを示す温度を融点とする。そして、この融点は、後述する「DSC による第一昇温過程での吸熱ピーク（P1）」と一致する。

【0131】融点の具体的な測定装置としては、パーキンエルマー社製の DSC-7 等を挙げることができる。

【0132】結晶性ポリエステルの数平均分子量（ $M_n$ ）は 1,500～15,000 であることが好ましく、更に好ましくは 2,000～10,000 とされる。

【0133】1,500～15,000 の範囲に数平均分子量を有する結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、その全体の熔融粘度低下を発揮させるための結着樹脂（無定形高分子）との熔融状態での相溶性が向とされ、より低温側での定着性が向とされる。この

数平均分子量が 1,500 未満の場合では、結晶性ポリエステルの熔融粘度が過度に低くなり、却って相溶状態が不均一になりやすく、定着性を向上することができにくくなる。一方、数平均分子量が 15,000 を超える場合には、結晶性ポリエステルの熔融に時間がかかり、この場合でも相溶状態が不均一になるために、定着性の向上効果が低くなってしまう。

【0134】ここに、結晶性ポリエステルの数平均分子量とは、下記の条件に従って測定された分子量から求められる値をいう。

【0135】（条件）

・使用機種：「LC-6A」（島津製作所社製）

・カラム：「ウルトラスタイラジェル Plus」

・分析温度：60℃

・溶媒：m-クレゾール／クロロベンゼン＝3/1（体積比）

・検量線：標準ポリスチレン検量線

結晶性ポリエステルの熔融粘度（融点+20℃での熔融粘度）は 300 dPa・s 以下であることが好ましく、更に好ましくは 250 dPa・s 以下とされる。

【0136】熔融粘度が 300 dPa・s 以下である結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、結着樹脂を含めた全体の熔融粘度を下げる事が可能になり、定着性が向上する。この熔融粘度が 300 dPa・s を超える場合には、全体の熔融粘度が高くなるために、定着性の向上効果が低くなってしまう。

【0137】ここに、結晶性ポリエステルの熔融粘度（融点+20℃での熔融粘度）とは、コーンプレート粘度計で測定された値をいう。

【0138】結晶性ポリエステルの GPC でのピーク分子量は 6,000～50,000 とされる。

【0139】結晶性ポリエステルは、DSC による第一昇温過程での吸熱ピーク（P1）が 50～130℃、特に 60～120℃に存在することが好ましい。

【0140】また、結晶性ポリエステルは、DSC による第一冷却過程での発熱ピーク（P2）が 30～110℃、特に 40～120℃に存在することが好ましい。

【0141】ここに、吸熱ピーク（P1）と、発熱ピーク（P2）とは、 $P1 \geq P2$  の関係が成立する。温度差（ $P1 - P2$ ）は、特に制限されるものではないが、50℃以下であることが好ましい。

【0142】上記のような熱的特性を有する結晶性ポリエステルを含有させることにより、優れたオフセット防止効果（広い定着可能温度域）および優れた定着性（高い定着率）を発揮させることができる。

【0143】本発明の効果を発揮させるためには、結着樹脂と結晶性ポリエステルとが互いに独立した状態で存在していることが好ましい。すなわち、結晶性ポリエステルはシャープに溶解し、その熔融した状態で結着樹脂を溶解する作用が働き、結果としてトナー全体の熔融粘

度を下げることができ、定着性を向上することができるものである。また、互いに独立して存在することにより、高温側での弾性率の低下を抑えることが可能となるため、耐オフセット性も損なうことがない。

【0144】吸熱ピーク(P1)が50℃未満に存在する場合には、融解温度が低いために、定着性は向上するものの、耐オフセット性および保存安定性が低下する。

【0145】また、吸熱ピーク(P1)が130℃を超える範囲に存在する場合には、融解温度が高いために、結着樹脂との溶解温度が高くなり、結果として定着性の向上を図ることができない。

【0146】再結晶化の状態を示す発熱ピーク(P2)が30℃未満に存在する場合には、かなり低い温度まで冷却しないと再結晶化することができず、そのような物質は、結晶性が低い状態でトナー中に存在することになり、定着性の向上に寄与することができない。

【0147】また、発熱ピーク(P2)が110℃を超える範囲に存在する場合には、再結晶化する温度が高過ぎて、いわゆる熔融温度も高くなり、低温定着性が損なわれる。

【0148】吸熱ピーク(P1)および発熱ピーク(P2)は、示差熱量分析装置(DSC)により測定される。昇温・冷却条件としては、0℃にて1分間放置した後、10℃/minの条件で200℃まで昇温し、その際に測定される最大の吸熱ピークを示す温度をP1とする。その後、200℃にて1分間放置後、10℃/minの条件で降温し、その際に測定される最大の発熱ピークを示す温度をP2とする。具体的な測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を挙げることができる。

【0149】結晶性ポリエステル構成成分  
結晶性ポリエステルとしては、脂肪族ジオールと、脂肪族ジカルボン酸(酸無水物および酸塩化物を含む)とを反応させて得られるポリエステルが好ましい。

【0150】結晶性ポリエステルを得るために使用されるジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールZ、水素添加ビスフェノールA等を挙げることができる。

【0151】結晶性ポリエステルを得るために使用されるジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸

酸、シトラコ酸、イタコン酸、グルタコ酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、これらの酸無水物あるいは酸塩化物を挙げることができる。

【0152】特に好ましい結晶性ポリエステルとしては、1,4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステル、1,6-ヘキサジオールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとコハク酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、1,4-ブタンジオールとコハク酸とを反応して得られるポリエステルを挙げることができる。これらのうち、1,4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステルが最も好ましい。

【0153】結晶性ポリエステルの含有割合  
本発明に用いるトナーにおける結晶性ポリエステルの含有割合としては、通常2~25質量%とされ、好ましくは5~20質量%、更に好ましくは8~15質量%とされる。

【0154】複合樹脂粒子における結晶性ポリエステルの含有領域

本発明に用いるトナーにおいて、これを構成する複合樹脂粒子における結晶性ポリエステルは、当該複合樹脂粒子の最外層以外の領域(中心部または中間層)に含有される。

【0155】複合樹脂粒子における結晶性ポリエステルは、当該複合樹脂粒子の最外層以外の領域(中心部または中間層)に含有される。

【0156】このように、複合樹脂粒子の最外層には、粒子間接着力を低下させる結晶性ポリエステルが含有されていないので、当該複合樹脂粒子同士は、塩析/融着工程において強固に接着し、破砕強度の高い融着粒子が形成される。

【0157】〔着色剤〕本発明に用いるトナーは、上記の複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着して得られる。

【0158】本発明に用いるトナーを構成する着色剤(複合樹脂粒子との塩析/融着に供される着色剤粒子)としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0159】黒色の顔料としては、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0160】これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を混合併用することが可能である。また顔料の添加

量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0161】磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20~60質量%添加することが好ましい。

【0162】有機顔料及び染料としても従来公知のものをを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0163】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、  
C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0164】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

【0165】グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0166】また、染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。

【0167】これらの有機顔料及び染料は所望に応じて

料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0168】本発明に用いるトナーを構成する着色剤（着色剤粒子）は、表面改質されていてもよい。ここに、表面改質剤としては、従来公知のものをを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を好ましく用いることができる。

【0169】シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0170】チタンカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「ブレンアクト」と称する商品名で市販されているTTS、9S、38S、41B、46B、55、138S、238S等、日本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA、A-10、TBT、B-2、B-4、B-7、B-10、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TTOP等が挙げられる。

【0171】アルミニウムカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「ブレンアクトAL-M」等が挙げられる。

【0172】これらの表面改質剤の添加量は、着色剤に対して0.01~20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1~5質量%とされる。

【0173】着色剤粒子の表面改質法としては、着色剤粒子の分散液中に表面改質剤を添加し、この系を加熱して反応させる方法を挙げることができる。

【0174】表面改質された着色剤粒子は、濾過により採取され、同一の溶媒による洗浄処理と濾過処理が繰り返された後、乾燥処理される。

【0175】〔その他の添加剤〕本発明に用いるトナーを構成するトナー粒子には、荷電制御剤など、離型剤及び/又は結晶性ポリエステル以外の内添剤が含有されていてもよい。

【0176】トナー粒子中に含有される荷電制御剤としては、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。



【0177】本発明の塩析／融着に供される複合樹脂粒子において、粒子間の接着力を低下させる傾向のある離型剤は、最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有され、しかも、当該最外層は、接着性の良好な低分子量樹脂から形成されているので、複合樹脂粒子同士が強固に接着し、破砕強度の高い融着粒子（トナー粒子）が形成される。

【0178】さらに、本発明に用いるトナーは、その製造時から表面に凹凸がある形状を有しており、複合樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で融着して得られる会合型のトナーであるために、トナー粒子間における形状および表面性の差がきわめて小さく、結果として表面性が均一となりやすい。このためにトナー粒子間での定着性に差異を生じにくく、定着性も良好に保つことができるものである。

【0179】本発明に用いるトナーは、樹脂と離型剤と着色剤を含有するトナーであって、前記定義による破砕強度指数が0.1～0.8であることが好ましい。

【0180】破砕強度指数が0.8を超えるトナーは、十分な耐破砕性を有することができず、そのようなトナーを長期にわたる画像形成に供すると、破砕によって生じた微粉により、現像スリーブの融着、カブリ、キャリアアスペントなどが発生することがある。

【0181】一方、破砕強度指数が0.1未満であるトナーは、最低定着温度が高くなる傾向があり、複写機の小形化および低消費電力化などの要請に十分に 대응することができないことがある。

【0182】トナー粒子の粒径

本発明に用いるトナーの粒径は、体積平均粒径で3～10 $\mu$ mであることが好ましく、更に好ましくは3～8 $\mu$ mとされる。この粒径は、後に詳述するトナーの製造方法において、凝集剤（塩析剤）の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成によって制御することができる。

【0183】体積平均粒径が3～10 $\mu$ mであることにより、定着工程において、飛翔して加熱部材に付着しオフセットを発生させる付着力の大きいトナー微粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0184】トナーの体積平均粒径は、コールターカウンターTA-II、コールターマルチサイザー、SLAD 1100（島津製作所社製レーザー回折式粒径測定装置）等を用いて測定することができる。

【0185】本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機社製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては100 $\mu$ mのものを用いて、2 $\mu$ m以上

（例えば2～40 $\mu$ m）のトナーの体積分布を測定して

【0186】さらに、本発明に用いるトナーとしては、3 $\mu$ m以下のトナー粒子の割合が20個数%以下であることが好ましく、2 $\mu$ m以下のトナー粒子の割合が10個数%以下であることが更に好ましい。このようなトナー粒子（微粉トナー）の量は、大塚電子社製の電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて測定することができる。このように粒径分布を調整するためには、塩析／融着工程での温度制御を狭くすることが好ましい。具体的にはできるだけすばやく昇温する、すなわち、昇温速度を大きくすることである。この条件としては、昇温までの時間としては30分未満、好ましくは10分未満、さらに、昇温速度としては、1～15 $^{\circ}$ C/分が好ましい。

【0187】本発明に用いるトナーとしては、トナー粒子の粒径をD（ $\mu$ m）とするとき、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数（m1）と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数（m2）との和（M）が70%以上であるトナーであることが好ましい。

【0188】相対度数（m1）と相対度数（m2）との和（M）が70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【0189】本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数lnD（D：個々のトナー粒子の粒径）を0.23間隔で複数の階級（0～0.23：0.23～0.46：0.46～0.69：0.69～0.92：0.92～1.15：1.15～1.38：1.38～1.61：1.61～1.84：1.84～2.07：2.07～2.30：2.30～2.53：2.53～2.76・・・）に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、I/Oユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0190】測定条件

（1）アパーチャー：100 $\mu$ m

（2）サンプル調製法：電解液〔ISOTON R-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）〕50～100mlに界面活性剤（中性洗剤）を適量加えて攪拌し、これに測定試料10～20mgを加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0191】〔外添剤〕離型剤及び／又は結晶性ポリエ

／融着して得られるトナー粒子は、そのまま本発明に用いるトナーを構成することができるが、流動性、帯電性、クリーニング性などを改良するために、当該トナー粒子に、いわゆる外添剤を添加して本発明に用いるトナーを構成してもよい。かかる外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子および滑剤を挙げることができる。

【0192】外添剤として使用できる無機微粒子としては、従来公知のものを挙げることができる。具体的には、シリカ微粒子、チタン微粒子、アルミナ微粒子等を好ましく用いることができる。これら無機微粒子は疎水性であることが好ましい。

【0193】シリカ微粒子の具体例としては、日本アエロジル社製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト社製のHVK-2150、H-200、キャボット社製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0194】チタン微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品ITS、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0195】アルミナ微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産業社製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0196】外添剤として使用できる有機微粒子としては、数平均一次粒子径が10～2000nm程度の球形の微粒子を挙げることができる。かかる有機微粒子の構成材料としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-メチルメタクリレート共重合体などを挙げることができる。

【0197】外添剤として使用できる滑剤としては、高級脂肪酸の金属塩を挙げることができる。かかる高級脂肪酸の金属塩の具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等のステアリン酸金属塩；オレイン酸亜鉛、オレイン酸マンガン、オレイン酸鉄、オレイン酸銅、オレイン酸マグネシウム等のオレイン酸金属塩；パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム等のパルミチン酸金属塩；リノール酸亜鉛、リノール酸カルシウム等のリノール酸金属塩；リシノール酸亜鉛、リシノール酸カルシウムなどのリシノール酸金属塩等が挙げられる。

0.1～5質量%程度であることが好ましい。

【0199】本発明の製造方法の一例としては、(1)離型剤及び／又は結晶性ポリエステルが最外層以外の領域(中心部または中間層)に含有されている複合樹脂粒子を得るための多段重合工程(I)、(2)複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させてトナー粒子を得る塩析／融着工程(II)、(3)トナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程、(4)洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、(5)乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程から構成される。

【0200】以下、各工程について説明する。

〔多段重合工程(I)〕この多段重合工程(I)は、樹脂粒子(n)の表面に、単量体(n+1)の重合体からなる被覆層(n+1)を形成する多段重合法により、複合樹脂粒子を製造する工程である。

【0201】ここに、製造の安定性、および得られるトナーの破碎強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用することが好ましい。

【0202】以下に、多段重合法の代表例である二段重合法および三段重合法について説明する。

【0203】(二段重合法)二段重合法は、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する高分子量樹脂から形成される中心部(核)と、低分子量樹脂から形成される外層(殻)とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0204】この方法を具体的に説明すると、まず、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを単量体(H)に溶解させて単量体溶液を得、この単量体溶液を水系媒体(界面活性剤の水溶液)中に油滴分散させた後、この系を重合処理(第1段重合)することにより、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルの含有する高分子量の樹脂粒子(H)の分散液を調製する。

【0205】次いで、この樹脂粒子(H)の分散液に、重合開始剤と、低分子量樹脂を得るための単量体(L)とを添加し、当該樹脂粒子(H)の存在下に単量体(L)を重合処理(第2段重合)することにより、当該樹脂粒子(H)の表面に、低分子量の樹脂(単量体(L)の重合体)からなる被覆層(L)を形成する。

【0206】(三段重合法)三段重合法は、高分子量樹脂から形成される中心部(核)と、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルの含有する中間層と、低分子量樹脂から形成される外層(殻)とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0207】この方法を具体的に説明すると、まず、常法に従った重合処理(第1段重合)により得られた樹脂粒子(H)の分散液を、水系媒体(界面活性剤の水溶液)に添加するとともに、当該水系媒体中に、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルの単量体(M)に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処

理(第2段重合)することにより、当該樹脂粒子(H)(核粒子)の表面に、離型剤及び/又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂(単量体(M)の重合体)からなる被覆層(M)(中間層)を形成してなる複合樹脂粒子〔高分子量樹脂(H)-中間分子量樹脂(M)〕の分散液を調製する。

【0208】次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と、低分子量樹脂を得るための単量体(L)とを添加し、当該複合樹脂粒子の存在下に単量体(L)を重合処理(第3段重合)することにより、当該複合樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂(単量体(L)の重合体)からなる被覆層(L)を形成する。

【0209】この三段重合法において、樹脂粒子(H)の表面に被覆層(M)を形成する際に、当該樹脂粒子(H)の分散液を水系媒体(界面活性剤の水溶液)に添加するとともに、当該水系媒体中に、離型剤及び/又は結晶性ポリエステルを単量体(M)に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理(第2段重合)する方法を採用することにより、離型剤及び/又は結晶性ポリエステルの微細かつ均一に分散させることができる。

【0210】なお、樹脂粒子(H)の分散液の添加処理および、単量体溶液の油滴分散処理については、何れを先行して実施してもよいし、同時に行ってもよい。

【0211】すなわち、(イ)複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、複合樹脂粒子の中心部(核)となる樹脂粒子を界面活性剤の水溶液中に添加した後、当該水溶液中に、離型剤/結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を分散させ、この系を重合処理する態様、

(ロ)複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、離型剤/結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を界面活性剤の水溶液中に分散させた後、当該水溶液中に、複合樹脂粒子の中心部(核)となる樹脂粒子を添加し、この系を重合処理する態様、(ハ)複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、複合樹脂粒子の中心部(核)となる樹脂粒子を界面活性剤の水溶液中に添加すると同時に、当該水溶液中に、離型剤/結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を分散させ、この系を重合処理する態様が含まれる。

【0212】離型剤及び/又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子(核粒子)または被覆層(中間層)を形成する方法としては、離型剤及び/又は結晶性ポリエステルの単量体に溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中に油滴分散させ、この系を重合処理することにより、ラテックス粒子として得る方法を採用することができる。

【0213】ここで、「水系媒体」とは、水50~100質量%と、水溶性の有機溶媒0~50質量%とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、メタノー

トン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランを例示することができ、得られる樹脂を溶解しないアルコール系有機溶媒が好ましい。

【0214】離型剤及び/又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子または被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤及び/又は結晶性ポリエステルの単量体に溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法(以下、この明細書において「ミニエマルジョン法」という。)を挙げることができる。なお、水溶性重合開始剤を添加することに代えて、または、当該水溶性重合開始剤を添加するとともに、油溶性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

【0215】機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた離型剤及び/又は結晶性ポリエステルが脱離することがなく、形成される樹脂粒子または被覆層内に十分な量の離型剤及び/又は結晶性ポリエステルの導入することができる。

【0216】ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テクニク社製)、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10~1000nmとされ、好ましくは50~1000nm、更に好ましくは30~300nmとされる。

【0217】なお、離型剤及び/又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子または被覆層を形成するための重合法として、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの公知の方法を採用することもできる。また、これらの重合法は、複合樹脂粒子を構成する樹脂粒子(核粒子)または被覆層であって、離型剤及び結晶性ポリエステルの含有しないものを得るためにも採用することができる。

【0218】この重合工程(I)で得られる複合樹脂粒子の粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定される重量平均粒径で10~1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0219】また、複合樹脂粒子のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は48~74℃の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは52~64℃である。

【0220】また、複合樹脂粒子の軟化点は95~140℃の範囲にあることが好ましい。

【塩析/融着工程(II)】この塩析/融着工程(II)

は、各段重合工程(I)によって得られた複合樹脂粒子

と、着色剤粒子とを塩析／融着させる（塩析と融着とを同時に起こさせる）ことによって、不定形（非球形）のトナー粒子を得る工程である。

【0221】この塩析／融着工程（II）においては、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子（数平均一次粒子径が10～1000nm程度の微粒子）を塩析／融着させてもよい。

【0222】着色剤粒子は、表面改質されていてもよい。ここに、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができる。

【0223】着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状態で塩析／融着処理に供される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度（CMC）以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液を挙げることができる。

【0224】ここに界面活性剤としては、多段重合工程（I）で使用した界面活性剤と同一のものを使用することができる。

【0225】着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEARMIX）」（エム・テクニク社製）、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、グッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0226】複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させるためには、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集濃度以上の塩析剤（凝集剤）を添加するとともに、この分散液を、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上に加熱することが必要である。

【0227】塩析／融着させるために好適な温度範囲としては、 $(T_g + 10^\circ\text{C}) \sim (T_g + 50^\circ\text{C})$  とされ、特に好ましくは  $(T_g + 15^\circ\text{C}) \sim (T_g + 40^\circ\text{C})$  とされる。また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0228】ここに、塩析／融着の際に使用する「塩析剤」としては、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩を挙げることができる。

【0229】塩析剤を構成するアルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、塩析剤を構成するアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。これらのうち、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが好ましい。

【0230】前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の対イオン（塩を構成する陰イオン）としては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、炭酸イオン、硫酸イオン等が挙げられる。

【0231】塩析／融着の際に添加することのできる

「水に無限溶解する有機溶媒」としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等が挙げられる。これらのうち、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどの炭素数が3以下のアルコールが好ましく、特に2-プロパノールが好ましい。

【0232】なお、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に塩析剤を添加する際の当該分散液の温度は、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）以下であることが好ましく、具体的には  $5 \sim 55^\circ\text{C}$  の範囲であることが好ましく、更に好ましくは  $10^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$  とされる。

【0233】塩析剤を添加するときの分散液の温度が、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上となる場合には、粒径の制御を行うことが困難となり巨大粒子が生成されやすい。

【0234】このように、この塩析／融着工程（II）においては、複合樹脂粒子と着色剤粒子とが分散されてなる分散液の温度が、当該複合樹脂粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）以下のときに、当該分散液を攪拌しながら塩析剤を添加し、その後速やかに当該分散液の加熱を開始して、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上の温度とすることが必要である。

【0235】〔濾過・洗浄工程〕この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

【0236】ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

【0237】〔乾燥工程〕この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

【0238】この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0239】乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

【0240】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーマイル、フードプロセッサ等の機械式の解砕装置を使用することができる。

【0241】〔外添剤の添加工程〕この工程は、乾燥機

理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。

【0242】外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシエルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0243】本発明に用いるトナーは、セミグロス画像を形成するために好適に使用される。

【0244】ここに、「セミグロス画像」とは、標準光沢度が17~37である画像をいうものとする。本発明において標準光沢度とは、画像形成材料（トナー）が画像形成支持体を90%以上被覆している画像部分において、JIS-Z8741-1983方法2により、入射角75°にてグロスメーターVGS-1D（日本電色工業社製）により測定した値で表す。画像形成材料による画像形成支持体の被覆割合の測定は、高速カラー画像解析装置SPICCA（日本アビオニクス社製）を用いて行った。

【0245】本発明においてセミグロス画像の標準光沢度は17~37とされ、好ましくは17~27とされる。標準光沢度が17未満では、画像の鮮やかさに欠け、十分な質感が得られない。一方、標準光沢度が37を超えると、表面正反射光成分が大きすぎ、十分な質感が得られず、現実性（リアリティ）が不足する。更に、表面が平滑であると内部への入射光量が大きくなり、着色剤の劣化が生じ易く、経時的な画像劣化が生じる。着色剤の劣化に対しては、特に標準光沢度が27以下であることが好ましい。

【0246】〔画像形成方法〕以下、本発明の画像形成方法に用いられる画像形成装置につき図1を用いて説明する。なお、本発明の画像形成方法に用いられる画像形成装置は図1に示されるものに限定されるものではない。

【0247】図1(a)は実施の形態の現像器付近の構成を示す概略断面図、(b)はその要部断面図である。図示のように、現像装置3は、現像スリーブ（現像剤担持体）140が感光体ドラム（静電潜像担持体）1と対向するようにして、感光体ドラム1の周面に近接した位置に設けられている。また、現像スリーブ140と感光体ドラム1との間には位置決め部材（0.1mm厚のポリエステルフィルム）160が介挿されており、これにより、現像スリーブ140と感光体ドラム1とのギャップ（空隙）距離Dsを所定値に設定している。

【0248】現像器3のホッパ120内には、非磁性成分トナー（現像剤、例：平均粒径8.5μmのポリエステル系樹脂）が収納されており、スクリュウや攪拌羽根等により現像装置3内を搬送されて、現像スリーブ140に至る。現像スリーブ140に至ったトナーは、規制部材（例：0.1mm厚のSUS（ステンレススチール）板）150との摩擦により所定の極性に帯電されて現像スリーブ140の周面に薄層状に担持される。この

薄層の厚みは規制部材150の素材や押圧力等で定まるが、本例では、感光体ドラム1の周速度を100mm/sec、現像スリーブ140の周速度を200mm/sec、規制部材150が現像スリーブ140を押圧する押圧力を10~100N/mとすることにより、1.5層程度（トナー粒子1.5個分程度の厚み）としている。なお、規制部材150との摩擦帯電によりトナーが所定の極性に帯電されて現像スリーブ140の周面上に薄層状に担持されるプロセスは、例えば、特公昭63-15580号公報に記載されているように公知であるため説明は省略する。

【0249】現像スリーブ140は導電性を有するフレキシブルな素材（例：肉厚1mmのポリアミド樹脂）を用いて円筒状（例：直径17mm）に構成されている。現像スリーブ140の内部には径が僅かに現像スリーブ140よりも小さい（例：直径16mm）駆動ローラ130が収納されており、該駆動ローラ130が矢印方向へ回転すると、該駆動ローラ130の外周面と現像スリーブ140の内周面との摩擦力で現像スリーブ140が駆動されて同方向へ回転するように構成されている。また、上述のように、現像スリーブ140はフレキシブルであり、且つ、駆動ローラ130よりも僅かに径が大きいため、若干の弛みが存在する。この弛みは、規制部材150と不図示のガイドベルトとによって、感光体ドラム1と対向している側に於いて発生するように規制されている。このため、現像スリーブ140からの押圧力の一部は上記弛みで吸収され、その結果、現像スリーブ140と感光体ドラム1との間に介挿されている位置決め部材160に対して現像スリーブ140から加わる押圧力は、比較的低圧となる。

【0250】現像スリーブ140の周面上に薄層状に担持されたトナーは、現像スリーブ140の回転に伴い搬送されて、現像領域Daに至る。現像領域Daとは、現像スリーブ140の周面上のトナーが、現像バイアス電源装置から印加される現像バイアス電圧Vbと交番電圧とにより形成される電界の作用で、現像スリーブ140の周面から飛翔されてパウダクラウド化され、感光体ドラム1の周面上の静電潜像を現像する領域である。この領域は、現像スリーブ140と感光体ドラム1のニップ幅Da内の領域でもある。現像バイアス電源装置は、現像バイアス電圧Vbの設定値（例：-500V程度）を出力する直流電圧電源と、交番電界（例：Vpp2.0kV、周波数2kHz）を形成するための交流電源装置とから構成されている。

【0251】交番電界により現像スリーブから飛翔されたトナーがパウダクラウド化されて感光体上の静電潜像を現像するプロセスについては、例えば、電子写真技術の基礎と応用（電子写真学会編・コロナ社）の158頁~170頁に記載されているように公知であるため、説明は省略する。なお、Vppとは交番電圧波形の振幅の



山と谷の差であるピーク・トゥー・ピーク電圧を意味する。

【0252】感光体ドラム1は、本例では、負帯電性の有機感光体で構成される表面を有し、図内矢印方向へ定速回転される光導電性のドラムである。この感光体ドラム1は、不図示の帯電装置により一様な電位（例：-800V程度）に帯電された後、レーザ等の光学ヘッドにより露光されて電位を減衰される（例：-100V程度）。つまり、静電潜像が形成される。この静電潜像が上記現像領域Daに至ると、上記の電位減衰部分に、前述のようにパウダクラウド化されたトナーが付着して、現像が行われる。

【0253】位置決め部材160は、その先端縁部（図では下端部）16aが前記現像領域Da内に位置し、且つ、該現像領域Daの長手方向と平行になるように、現像スリーブ140と感光体ドラム1との間の回転方向上流側の位置（図では上半部側の位置）に介挿されており、現像スリーブ140と感光体ドラム1から圧接されている。これにより、現像スリーブ14と感光体ドラム1のギャップ距離Dsが所定値に設定されるとともに、先端縁部16aが長手方向に沿って設けられているため画像幅の全域に渡ってギャップ距離Dsが適正值に設定されている。位置決め部材160は、本例では前述のように0.1mm厚のポリエステルフィルムが用いられているが、ポリエステルフィルムに限定されない。トナーの摩擦帯電との兼ね合いを考慮して素材を選択してもよく、例えば、トナーの帯電極性と逆極性の帯電系列材料を用いることにより、規制部材150による摩擦帯電を補助もしくは助長するように構成してもよい。また、2層構造として、現像スリーブ140と接触する面を導電性の素材で構成してトナーの帯電極性と同極性の電圧を印加することにより、トナーの付着を防止するとともにトナーの帯電を補助するようにしてもよい。

【0254】また、位置決め部材160は、本例では、図示のように現像スリーブ140と感光体ドラム1の回転の上流側に設けられていて現像領域Da中の上流側の部分を遮蔽しているが、下流側に設けて現像領域Da中の下流側の部分を遮蔽してもよい。本例のように上流側に設けた場合には、位置決め部材160が回転方向に沿うように設けられるため、現像スリーブ140や感光体ドラム1から受ける抵抗が少なくなり、トナーの飛翔に不具合を生じ難いという効果がある。また、現像スリーブ140と感光体ドラム1の少なくとも一方がフレキシブルもしくは弾性を有する場合でも、ギャップ距離Dsを適正值に設定できる効果がある。

【0255】次に、位置決め部材160の先端縁部16aの位置と、現像スリーブ140と感光体ドラム1間のギャップ距離Dsと、トナー付着量の関係を説明する。現像スリーブ140の表面からのトナーの飛翔とパウダクラウド化は、主にギャップ距離Dsと、現像領域の

回転方向の幅Daと、現像バイアス電圧Vbとによって定まる。また、交番電界を形成する場合であれば、印加電圧波形の振幅差電圧Vp-pも寄与する。飛翔方式の現像装置を構成する場合、電源側の精度を向上させることは比較的容易であるが、ギャップ距離Dsを安定して確保することは困難である。このため、本例では、位置決め部材160を用いている。

【0256】ギャップ距離Dsは上述のように位置決め部材160によって容易に適正值に設定できるのであるが、この位置決め部材160の存在によって現像領域の一部（図示の例では上側の部分）が遮蔽されてしまう。このため、感光体ドラム1上でのトナー付着量が低下して現像濃度の低下という不具合を生ずる。十分な印字画像濃度を得るためには0.7mg/cm<sup>2</sup>以上のトナー付着量があればよく、1.5mm以上の現像ニップ幅Daを確保することで、十分なトナー付着量を得ることができる。

【0257】このため、位置決め部材160の先端縁部16aの位置を、現像ニップ幅Daが1.5mm以上となる範囲内に設定する必要がある。

【0258】上述の例を種々に変形することが可能である。例えば、交番電界を形成するための振幅電圧差Vp-pとして100～3000V程度、その周波数として100～10kHz程度、波形として三角波、矩形波を用いることもできる。また、位置決め部材160の厚みとして0.01～0.5mm程度を用い、上述の交番電界と組み合わせて用いることもできる。非磁性のトナーに代えて磁性トナーを用いることもできる。また、フレキシブル現像スリーブに代えて現像ローラを用いるとともに、感光体を弾性を有するように構成することもできる。また、位置決め部材160を非画像印字領域中に脱着することで、現像同時清掃装置として使用することもできる。

【0259】図3は、カラー電子写真画像形成装置の一例を示す概略構成図である。カラー電子写真画像形成装置の本体内には第1、第2、第3及び第4画像形成部Pa、Pb、Pc及びPdが並列設置される。各画像形成部は同様の構成とされ、各々異なった色の可視像（トナー像）を形成する。

【0260】画像形成部Pa、Pb、Pc及びPdは、それぞれ専用の静電潜像担持体（電子写真感光体ドラム）1a、1b、1c及び1dを具備する。各画像形成部Pa、Pb、Pc及びPdにて形成された電子写真感光体ドラム（感光体ドラムと略することがある）1a、1b、1c及び1d上の画像は、各画像形成部に隣接して移動する記録材担持体18上に担持し搬送される記録材（転写材、画像支持体）上に転写される。更に、記録材上の画像は、定着部（定着器）10にて加熱及び加圧して定着され、記録材はトレイ61へと排出される。

【0261】次に、各画像形成部における潜像形成部



ついて説明する。感光体ドラム1a、1b、1c、1dの外周には、各々除電露光ランプ21a、21b、21c、21d、ドラム帯電器2a、2b、2c、2d、像露光手段としてのレーザビーム露光装置17、電位センサー22a、22b、22c、22dが設けられている。除電露光ランプ21a、21b、21c、21dにより除電された感光体ドラム1a、1b、1c、1dは、ドラム帯電器2a、2b、2c、2dにより一様に帯電され、次いで、レーザビーム露光装置17により露光されることにより、感光体ドラム1a、1b、1c、1dの上には、画像信号に応じた色分解された静電潜像が形成される。本発明の画像形成装置は、像露光手段としては、上述のレーザビーム露光装置17の他に、LEDアレー露光装置などのように、基本画像単位（画素）においてオフ以外の光量レベルが複数の光を照射可能な、周知の多値露光手段を好適に採用し得る。

【0262】前記感光体ドラム上の静電潜像は、現像手段にて現像され可視像とされる。つまり、現像手段は、それぞれシアン色、マゼンタ色、イエロー色、ブラック色の現像剤を所定量充填された現像器3a、3b、3c、3dを備えており、上記感光体ドラム1a、1b、1c、1dに形成された静電潜像を現像し、可視画像（トナー像）とする。

【0263】次に、転写部について説明する。記録材カセット60中に保持された記録材は、レジストローラーを経て記録材担持体18へと送給される。

【0264】この記録材担持体18が回転し始めると、記録材がレジストローラーから記録材担持体18上へと搬送される。このとき画像書き出し信号がONとなり、適正なタイミングにより第1の電子写真感光体ドラム1a上に画像形成を行う。

【0265】第1の電子写真感光体ドラム1aの下方には、転写帯電器4a及び転写押圧部材41aが設けていて、転写押圧部材41aにて感光体ドラムの方へと均一な押力を付与し、且つ、転写帯電器4aが電界を付与することにより感光体ドラム1a上のトナー像を記録材上へと転写させる。このとき、記録材は、記録材担持体18上に静電吸着力で保持され、第2の画像形成部Pbへと記録材は搬送され、次の転写が行なわれる。以下、上記と同様な方法により第3、第4の画像形成部Pc、Pdによって形成されたトナー像が転写された記録材は、分離帯電器（分離極）9によって除電され、静電吸着力の減衰によって記録材担持体18から離脱し、定着部（定着器）10へと搬送される。

【0266】図3においては、定着部10は、加熱ローラー71、加圧ローラー72、ローラー71、72をそれぞれクリーニングする耐熱性クリーニング部材73、74、各ローラー71、72を加熱するヒータ75、76、ジメチルシリコンなどの離型剤オイルを定着ロー

ルを供給するためのオイル溜め78、定着温度制御用のサーミスタ79から構成されている。

【0267】なお、無端状ベルトにはシリコンオイル塗布機構を設置してあり、シリコンオイルの塗布量は、 $0.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ とした。

【0268】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0269】〔複合樹脂粒子の調製例1〕

(1) 核粒子の調製（第1段重合）

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤（ドデシルスルホン酸ナトリウム：SDS）7.08gをイオン交換水3010gに溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。

【0270】この界面活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）9.2gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした後、スチレン70.1g、n-ブチルアクリレート19.9g、メタクリル酸10.9gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を75℃にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合（第1段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（1H）」とする。

【0271】（2）中間層の形成（第2段重合）

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.4g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル5.6gからなる単量体混合液に、上記式（19）で表される化合物（以下、「例示化合物（19）」という）72.0gを添加し、80℃に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0272】一方、アニオン系界面活性剤（SDS）

1.6gをイオン交換水2700mlに溶解させた界面活性剤溶液を80℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックス（1H）を固形分換算で28g添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク社製）により、前記例示化合物（19）の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径（284nm）を有する乳化粒子（油滴）を含む分散液（乳化液）を調製した。

【0273】次いで、この分散液（乳化液）に、重合開始剤（KPS）5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750mlとを添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱攪拌する

分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液)を得た。これを「ラテックス (1HM)」とする。

#### 【0274】(3) 外層の形成 (第3段重合)

上記のようにして得られたラテックス (1HM) に、重合開始剤 (KPS) 7.4 g をイオン交換水 200 ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、スチレン 300 g、*n*-ブチルアクリレート 95 g、メタクリル酸 15.3 g、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 10.4 g からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、2 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第3段重合) を行った後、28℃まで冷却しラテックス (高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に例示化合物 (19) が含有されている複合樹脂粒子の分散液) を得た。このラテックスを「ラテックス (1HML)」とする。

【0275】このラテックス (1HML) を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000 および 13,000 にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は 122 nm であった。

#### 【0276】〔複合樹脂粒子の調製例 2〕

##### (1) 核粒子の調製 (第1段重合)

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン 105.6 g、*n*-ブチルアクリレート 30.0 g、メタクリル酸 6.4 g からなる単量体混合液に、前記式 (16) で表される化合物 (以下、「例示化合物 (16)」) という 72.0 g を添加し、80℃に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

##### 【0277】一方、アニオン系界面活性剤 (SDS)

1.6 g をイオン交換水 2700 ml に溶解させた界面活性剤溶液を 80℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス (CLEARMIX)」(エム・テクニク社製) により、前記例示化合物 (16) の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径 (268 nm) を有する乳化粒子 (油滴) を含む分散液 (乳化液) を調製した。

【0278】次いで、この分散液 (乳化液) に、重合開始剤 (KPS) 5.1 g をイオン交換水 240 ml に溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水 750 ml とを添加し、この系を 80℃にて 3 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第1段重合) を行い、ラテックス (高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液) を調製した。これを「ラテックス (2H)」とする。

【0279】(2) 外層の形成 (第2段重合) : 上記のようにして得られたラテックス (2H) に、重合開始剤 (KPS) 14.8 g をイオン交換水 400 ml に溶解

チレン 600 g、*n*-ブチルアクリレート 190 g、メタクリル酸 30.0 g、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 20.8 g からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、2 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第2段重合) を行った後、28℃まで冷却しラテックス (高分子量樹脂からなる中心部と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中心部に例示化合物 (16) が含有されている複合樹脂粒子の分散液) を得た。このラテックスを「ラテックス (2HL)」とする。

【0280】このラテックス (2HL) を構成する複合樹脂粒子は、168,000 および 11,000 にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は 126 nm であった。

【0281】〔複合樹脂粒子の調製例 3〕例示化合物 (19) に代えて、1,4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られる結晶性ポリエステル (P1 (mp)=97℃, Mn=5,300, 以下、「結晶性ポリエステル (1)」) という。] 56 g を使用して中間層の形成 (第2段重合) を行ったこと以外は複合樹脂粒子の調製例 1 と同様にして、ラテックス (高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に結晶性ポリエステル (1) が含有されている複合樹脂粒子の分散液) を得た。このラテックスを「ラテックス (3HML)」とする。

【0282】このラテックス (3HML) を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000 および 12,000 にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は 110 nm であった。

【0283】〔複合樹脂粒子の調製例 4〕例示化合物 (19) に代えて結晶性ポリエステル (1) 72.0 g を使用して核粒子の調製 (第1段重合) を行ったこと以外は複合樹脂粒子の調製例 2 と同様にして、ラテックス (高分子量樹脂からなる中心部と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中心部に結晶性ポリエステル (1) が含有されている複合樹脂粒子の分散液) を得た。このラテックスを「ラテックス (4HL)」とする。

【0284】このラテックス (4HL) を構成する複合樹脂粒子は、168,000 および 11,000 にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は 120 nm であった。

【0285】〔比較複合樹脂粒子の調製例 1〕複合樹脂粒子の調製例 1 (1) と同様の操作を行い、高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液であるラテックス (1H) を調製した。

【0286】このラテックス (1H) を構成する樹脂粒

り、また、この樹脂粒子の重量平均粒径は90nmであった。

【0287】〔比較複合樹脂粒子の調製例2〕攪拌装置を取り付けたフラスコ内に、重合開始剤(KPS)14.8gをイオン交換水400mlに溶解させた開始剤溶液を仕込み、80℃の温度条件下に、スチレン600g、*n*-ブチルアクリレート190g、メタクリル酸30.0g、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル20.8gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合を行った後、27℃まで冷却しラテックス(低分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液)を得た。このラテックスを「ラテックス(2L)」とする。

【0288】このラテックス(2L)を構成する樹脂粒子は11,000にピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂粒子の重量平均粒径は128nmであった。

【0289】〔着色粒子製造例1Bk〕*n*-ドデシル硫酸ナトリウム59.0gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「リーガル330」(キャボット社製)420.0gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」(エム・テクニク社製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液(Bk)」という。)を調製した。この着色剤分散液(Bk)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で98nmであった。

【0290】複合樹脂粒子の調製例1で得られたラテックス(1HML)420.7g(固形分換算)と、イオン交換水900gと、着色剤分散液(Bk)166gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器(四つ口フラスコ)に入れ攪拌した。内温を30℃に調製した後、この溶液に5モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調製した。

【0291】次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後昇温を開始し、この系を6分間かけて90℃まで昇温した(昇温速度=10℃/分)。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が5.5μmになった時点で、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85℃にて2時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、8℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調製し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を

℃の温風で乾燥することにより、離型剤(例示化合物(19))を含有する体積平均粒径5.7μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1Bk」とする。

【0292】〔着色粒子製造例2Bk〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、複合樹脂粒子の調製例2で得られたラテックス(2HL)420.7g(固形分換算)を使用し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は着色粒子製造例1Bkと同様にして、離型剤(例示化合物(16))を含有する体積平均粒径5.6μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2Bk」とする。

【0293】〔着色粒子製造例3Bk〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、複合樹脂粒子の調製例3で得られたラテックス(3HML)420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は着色粒子製造例1Bkと同様にして、結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.8μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子3Bk」とする。

【0294】〔着色粒子製造例4Bk〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、複合樹脂粒子の調製例4で得られたラテックス(4HL)420.7g(固形分換算)を使用し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は着色粒子製造例1Bkと同様にして、結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.5μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子4Bk」とする。

【0295】〔比較用着色粒子製造例1bk〕アニオン系界面活性剤(SDS)0.5gをイオン交換水400gに溶解させた界面活性剤溶液(85℃)中に、加熱溶解させた例示化合物(19)12.5gを超音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。

【0296】下記表1に示す処方に従って、この離型剤分散液と、比較複合樹脂粒子の調製例1で得られたラテックス(1H)250g(固形分換算)と、比較複合樹脂粒子の調製例2で得られたラテックス(2L)1000g(固形分換算)と、着色剤分散液(Bk)495gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は着色粒子製造例1Bkと同様にして離型剤(例示化合物(19))を含有する体積平均粒径5.6μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子1bk」とする。

【0297】〔比較用着色粒子製造例2bk〕アニオン系界面活性剤(SDS)0.5gをイオン交換水400gに溶解させた界面活性剤溶液(85℃)中に、結晶性ポリエステル(1)12.5gを超音波分散させた。この分散液を「結晶性ポリエステル分散液」とする。

ポリエステル分散液と、比較複合樹脂粒子の調製例 1 で得られたラテックス (1H) 250g (固形分換算) と、比較複合樹脂粒子の調製例 2 で得られたラテックス (2L) 1000g (固形分換算) と、着色剤分散液 (Bk) 495g とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌し、熟成処理時間を 4 時間に変更したこと以外は着色粒子製 \*

\* 造例 1Bk と同様にして結晶性ポリエステル (1) を含有する体積平均粒径 5.5  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子 2bk」とする。

【0299】

【表 1】

着色粒子	ラテックス			塩析/融着工程		熟成処理	
	種類	離型剤	結晶性 ポリエステル	離型剤 分散液	結晶性 ポリエステル分散液	温度	時間
着色粒子 1Bk	1HML	中間層に含有	—	—	—	85°C	4 時間
着色粒子 2Bk	2HL	中心部に含有	—	—	—	85°C	6 時間
着色粒子 3Bk	3HML	—	中間層に含有	—	—	85°C	3 時間
着色粒子 4Bk	4HL	—	中心部に含有	—	—	85°C	2 時間
比較用 着色粒子 1bk	1H 2L	—	—	使用	—	85°C	4 時間
比較用 着色粒子 2bk	1H 2L	—	—	—	使用	85°C	4 時間

【0300】〔着色粒子製造例 1Y〕n-ドデシル硫酸ナトリウム 90g をイオン交換水 1600ml に攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、染料 (C. I. ソルベントイエロー 93) 42.0g を徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」(エム・テクニク社製) を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液 (以下、「着色剤分散液 (Y)」という。) を調製した。この着色剤分散液 (Y) における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製) を用いて測定したところ、重量平均粒子径で 250nm であった。

【0301】着色剤分散液 (Bk) に代えて着色剤分散液 (Y) 166g を使用し、熟成処理時間を 4 時間に変更したこと以外は着色粒子製造例 1Bk と同様にして、離型剤 (例示化合物 (19)) を含有する体積平均粒径 5.6  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子 1Y」とする。

【0302】〔着色粒子製造例 2Y〕下記表 2 に示す処方に従って、ラテックス (1HML) に代えて、複合樹脂粒子の調製例 2 で得られたラテックス (2HL) 420.7g (固形分換算) を使用したこと以外は着色粒子製造例 1Y と同様にして、離型剤 (例示化合物 (16)) を含有する体積平均粒径 5.6  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子 2Y」とする。

【0303】〔着色粒子製造例 3Y〕下記表 2 に示す処方に従って、ラテックス (1HML) に代えて、複合樹脂粒子の調製例 3 で得られたラテックス (3HML) 420.7g (固形分換算) を使用したこと以外は着色粒子製造例 1Y と同様にして、結晶性ポリエステル (1) を含有する体積平均粒径 5.7  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。

する。

20 【0304】〔着色粒子製造例 4Y〕下記表 2 に示す処方に従って、ラテックス (1HML) に代えて、複合樹脂粒子の調製例 4 で得られたラテックス (4HL) 420.7g (固形分換算) を使用したこと以外は着色粒子製造例 1Y と同様にして、結晶性ポリエステル (1) を含有する体積平均粒径 5.5  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子 4Y」とする。

【0305】〔比較用着色粒子製造例 1y〕アニオン系界面活性剤 (SDS) 0.5g をイオン交換水 400g に溶解させた界面活性剤溶液 (85°C) 中に、加熱溶解させた例示化合物 (19) 12.5g を超音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。

【0306】下記表 2 に示す処方に従って、この離型剤分散液と、比較複合樹脂粒子の調製例 1 で得られたラテックス (1H) 250g (固形分換算) と、比較複合樹脂粒子の調製例 2 で得られたラテックス (2L) 1000g (固形分換算) と、着色剤分散液 (Y) 495g とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は着色粒子製造例 1Y と同様にして離型剤 (例示化合物 (19)) を含有する体積平均粒径 5.6  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子 1y」とする。

【0307】〔比較用着色粒子製造例 2y〕アニオン系界面活性剤 (SDS) 0.5g をイオン交換水 400g に溶解させた界面活性剤溶液 (85°C) 中に、結晶性ポリエステル (1) 12.5g を超音波分散させた。この分散液を「結晶性ポリエステル分散液」とする。

【0308】下記表 2 に示す処方に従って、この結晶性

得られたラテックス (1H) 250 g (固形分換算) と、比較複合樹脂粒子の調製例 2 で得られたラテックス (2L) 1000 g (固形分換算) と、着色剤分散液 (Y) 495 g とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は着色粒子製造例 1Y と同様にして結晶性ポリエステル (1) を含有する体積平均粒径 5.5  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子 2y」とする。

【0309】〔着色粒子製造例 1M〕n-ドデシル硫酸ナトリウム 90 g をイオン交換水 1600 ml に攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、顔料 (C. I. ピグメントレッド 122) 26.3 g を徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」(エム・テクニク社製) を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液 (以下、「着色剤分散液 (M)」という。) を調製した。この着色剤分散液 (M) における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製) を用いて測定したところ、重量平均粒子径で 221 nm であった。

【0310】着色剤分散液 (Bk) に代えて着色剤分散液 (M) 166 g を使用し、熟成処理時間を 4 時間に変更したこと以外は着色粒子製造例 1Bk と同様にして、離型剤 (例示化合物 (19)) を含有する体積平均粒径 5.6  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子 1M」とする。

【0311】〔着色粒子製造例 2M〕下記表 2 に示す処方に従って、ラテックス (1HML) に代えて、複合樹脂粒子の調製例 2 で得られたラテックス (2HL) 420.7 g (固形分換算) を使用したこと以外は着色粒子製造例 1M と同様にして、離型剤 (例示化合物 (16)) を含有する体積平均粒径 5.8  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子 2M」とする。

【0312】〔着色粒子製造例 3M〕下記表 2 に示す処方に従って、ラテックス (1HML) に代えて、複合樹脂粒子の調製例 3 で得られたラテックス (3HML) 420.7 g (固形分換算) を使用したこと以外は着色粒子製造例 1M と同様にして、結晶性ポリエステル (1) を含有する体積平均粒径 5.6  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子 3M」とする。

【0313】〔着色粒子製造例 4M〕下記表 2 に示す処方に従って、ラテックス (1HML) に代えて、複合樹脂粒子の調製例 4 で得られたラテックス (4HL) 420.7 g (固形分換算) を使用したこと以外は着色粒子製造例 1M と同様にして、結晶性ポリエステル (1) を含有する体積平均粒径 5.8  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子 4M」とす

【0314】〔比較用着色粒子製造例 1m〕アニオン系界面活性剤 (SDS) 0.5 g をイオン交換水 400 g に溶解させた界面活性剤溶液 (85℃) 中に、加熱溶解させた例示化合物 (19) 12.5 g を超音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。

【0315】下記表 2 に示す処方に従って、この離型剤分散液と、比較複合樹脂粒子の調製例 1 で得られたラテックス (1H) 250 g (固形分換算) と、比較複合樹脂粒子の調製例 2 で得られたラテックス (2L) 1000 g (固形分換算) と、着色剤分散液 (M) 495 g とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は着色粒子製造例 1M と同様にして離型剤 (例示化合物 (19)) を含有する体積平均粒径 5.6  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子 1m」とする。

【0316】〔比較用着色粒子製造例 2m〕アニオン系界面活性剤 (SDS) 0.5 g をイオン交換水 400 g に溶解させた界面活性剤溶液 (85℃) 中に、結晶性ポリエステル (1) 12.5 g を超音波分散させた。この分散液を「結晶性ポリエステル分散液」とする。

【0317】下記表 2 に示す処方に従って、この結晶性ポリエステル分散液と、比較複合樹脂粒子の調製例 1 で得られたラテックス (1H) 250 g (固形分換算) と、比較複合樹脂粒子の調製例 2 で得られたラテックス (2L) 1000 g (固形分換算) と、着色剤分散液 (M) 495 g とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は着色粒子製造例 1M と同様にして結晶性ポリエステル (1) を含有する体積平均粒径 5.9  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子 2m」とする。

【0318】〔着色粒子製造例 1C〕n-ドデシル硫酸ナトリウム 90 g をイオン交換水 1600 ml に攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、顔料 (C. I. ピグメントブルー 15:3) 26.3 g を徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」(エム・テクニク社製) を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液 (以下、「着色剤分散液 (C)」という。) を調製した。この着色剤分散液 (C) における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製) を用いて測定したところ、重量平均粒子径で 217 nm であった。

【0319】着色剤分散液 (Bk) に代えて着色剤分散液 (C) 166 g を使用し、熟成処理時間を 4 時間に変更したこと以外は着色粒子製造例 1Bk と同様にして、離型剤 (例示化合物 (19)) を含有する体積平均粒径 5.9  $\mu\text{m}$  の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子 1C」とする。



方に従って、ラテックス（1HML）に代えて、複合樹脂粒子の調製例2で得られたラテックス（2HL）420.7g（固形分換算）を使用したこと以外は着色粒子製造例1Cと同様にして、離型剤（例示化合物（16））を含有する体積平均粒径5.6 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2C」とする。

【0321】〔着色粒子製造例3C〕下記表2に示す処方に従って、ラテックス（1HML）に代えて、複合樹脂粒子の調製例3で得られたラテックス（3HML）420.7g（固形分換算）を使用したこと以外は着色粒子製造例1Cと同様にして、結晶性ポリエステル（1）を含有する体積平均粒径5.6 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子3C」とする。

【0322】〔着色粒子製造例4C〕下記表2に示す処方に従って、ラテックス（1HML）に代えて、複合樹脂粒子の調製例4で得られたラテックス（4HL）420.7g（固形分換算）を使用したこと以外は着色粒子製造例1Cと同様にして、結晶性ポリエステル（1）を含有する体積平均粒径5.7 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子4C」とする。

【0323】〔比較用着色粒子製造例1c〕アニオン系界面活性剤（SDS）0.5gをイオン交換水400gに溶解させた界面活性剤溶液（85℃）中に、加熱溶解させた例示化合物（19）12.5gを超音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。

【0324】下記表2に示す処方に従って、この離型剤

分散液と、比較複合樹脂粒子の調製例1で得られたラテックス（1H）250g（固形分換算）と、比較複合樹脂粒子の調製例2で得られたラテックス（2L）1000g（固形分換算）と、着色剤分散液（C）495gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は着色粒子製造例1Cと同様にして離型剤（例示化合物（19））を含有する体積平均粒径5.9 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子1c」とする。

【0325】〔比較用着色粒子製造例2c〕アニオン系界面活性剤（SDS）0.5gをイオン交換水400gに溶解させた界面活性剤溶液（85℃）中に、結晶性ポリエステル（1）12.5gを超音波分散させた。この分散液を「結晶性ポリエステル分散液」とする。

【0326】下記表2に示す処方に従って、この結晶性ポリエステル分散液と、比較複合樹脂粒子の調製例1で得られたラテックス（1H）250g（固形分換算）と、比較複合樹脂粒子の調製例2で得られたラテックス（2L）1000g（固形分換算）と、着色剤分散液（C）495gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は着色粒子製造例1Cと同様にして結晶性ポリエステル（1）を含有する体積平均粒径5.8 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子2c」とする。

【0327】

【表2】

着色粒子	ラテックス			塩析/融着工程			熟成処理	
	種類	離型剤	結晶性 ポリエステル	着色剤 分散液	離型剤 分散液	結晶性 ポリエステル分散液	温度	時間
着色粒子 1Y	1HML	中間層に含有	—	Y	—	—	85℃	4時間
着色粒子 2Y	2HL	中心部に含有	—	Y	—	—	85℃	4時間
着色粒子 3Y	3HML	—	中間層に含有	Y	—	—	85℃	4時間
着色粒子 4Y	4HL	—	中心部に含有	Y	—	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子 1y	1H 2L	—	—	Y	使用	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子 2y	1H 2L	—	—	Y	—	使用	85℃	4時間
着色粒子 1M	1HML	中間層に含有	—	M	—	—	85℃	4時間
着色粒子 2M	2HL	中心部に含有	—	M	—	—	85℃	4時間
着色粒子 3M	3HML	—	中間層に含有	M	—	—	85℃	4時間
着色粒子 4M	4HL	—	中心部に含有	M	—	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子 1m	1H 2L	—	—	M	使用	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子 2m	1H 2L	—	—	M	—	使用	85℃	4時間
着色粒子 1C	1HML	中間層に含有	—	C	—	—	85℃	4時間
着色粒子 2C	2HL	中心部に含有	—	C	—	—	85℃	4時間
着色粒子 3C	3HML	—	中間層に含有	C	—	—	85℃	4時間
着色粒子 4C	4HL	—	中心部に含有	C	—	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子 1c	1H 2L	—	—	C	使用	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子 2c	1H 2L	—	—	C	—	使用	85℃	4時間



【0328】以上のようにして得られた着色粒子1Bk～4Bk、比較用着色粒子1bk～2bk、着色粒子1Y～4Y、比較用着色粒子1y～2y、着色粒子1M～4M、比較用着色粒子1m～2m、着色粒子1C～4C、比較用着色粒子1c～2cの各々に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径＝10nm、疎水化度＝63）を1.0質量%となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径＝25nm、疎水化度＝60）を1.2質量%となる割合でそれぞれ添加し、ヘンシェルミキサーにより混合して、各々のトナーを作製し\*10

\*た。

【0329】なお、これらの着色粒子について、疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンの添加によっては、その形状および粒径は変化しない。

【0330】このようにして疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンが添加された着色粒子（トナー）の各々について、破碎強度指数を測定した。結果を下記表3に示す。

【0331】

【表3】

着色粒子	破碎強度指数	形状係数	形状係数の変動係数(%)	着色粒子	破碎強度指数	形状係数	形状係数の変動係数(%)	着色粒子	破碎強度指数	形状係数	形状係数の変動係数(%)	着色粒子	破碎強度指数	形状係数	形状係数の変動係数(%)
1Bk	0.20	0.962	13.2	1Y	0.38	0.966	16.2	1B	0.26	0.962	15.9	1C	0.22	0.964	15.5
2Bk	0.66	0.965	16.1	2Y	0.65	0.962	15.1	2B	0.66	0.965	15.4	2C	0.76	0.961	16.6
3Bk	0.46	0.964	15.4	3Y	0.24	0.965	14.5	3B	0.22	0.964	15.7	3C	0.48	0.954	15.9
4Bk	0.74	0.958	17.1	4Y	0.69	0.956	17.2	4B	0.66	0.958	16.8	4C	0.84	0.961	16.7
比較用1bk	2.45	0.984	22.1	比較用1y	2.82	0.984	22.1	比較用1a	2.94	0.983	22.5	比較用1c	2.55	0.985	23.4
比較用1bk	2.21	0.922	24.6	比較用2y	2.71	0.922	24.6	比較用2a	2.84	0.91	23.5	比較用2c	2.44	0.915	24.6

【0332】疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンが添加された着色粒子の各々と、シリコン樹脂を被覆した体積平均粒径60μmのフェライトキャリアとを混合し、トナー濃度が6質量%の現像剤を調製した。これらの現像剤を、着色粒子1Bk～4Bk、比較用着色粒子1bk～2bk、着色粒子1Y～4Y、比較用着色粒子1y～2y、着色粒子1M～4M、比較用着色粒子1m～2m、着色粒子1C～4C、比較用着色粒子1c～2cに対応して、現像剤1Bk～4Bk、比較用現像剤1bk～2bk、現像剤1Y～4Y、比較用現像剤1y～2y、現像剤1M～4M、比較用現像剤1m～2m、現像剤1C～4C、比較用現像剤1c～2cとする。

【0333】図1および図3に示す装置により、高温高湿環境下（温度33℃、80RH%）において、フルカラー画像（Y/M/C/Bkそれぞれの画素率が15%）を連続して20万枚形成する実写テストを行うことにより、画像濃度、ライン幅を測定し、カブリの発生状況、現像スリーブ融着、スペントの発生状況について評価した。結果を表4に示す。

【0334】ここにおいて押圧規制部材はステンレス板とし、押圧力は46.8N/mに設定した。また、現像バイアス電圧の直流成分Vbを-300V、交流成分Vppを1.4kV、周波数を2kHzに設定し、感光体電位は-800V、露光後の電位を-90Vとした。さらに、感光体のクリーニングはブレード方式を採用した。

【0335】また、定着装置としては、図2に示したような圧接方式の加熱定着器を用いた。定着器の具体的構成は、下記のとおりである。

【0336】中央部にヒーターを内蔵するアルミニウム

20 全幅310mm)の芯金81表面を、シリコンゴム（アスカC硬度30°、厚み2mm）82で被覆することにより加熱ローラー（上ローラー）を構成し、鉄からなる円筒状（内径40mm、肉厚2.0mm）の芯金83表面を、スポンジ状シリコンゴム（アスカC硬度30°、厚み8mm）84で被覆することにより加圧ローラー（下ローラー）を構成し、当該加熱ローラーと当該加圧ローラーとを150Nの総荷重により当接させて5.8mm幅のニップを形成させた。この定着器を使用して、印字の線速を180mm/secに設定した。

30 なお、加熱ローラーの表面をPFAのチューブ（50μm）で被覆した。

【0337】なお、定着器のクリーニング機構として、ジメチルシリコン（20℃の粘度が10Pa・sのもの）を含浸したウェット方式の供給方式を使用した。定着温度は加熱ローラーの表面温度で制御した（設定温度175℃）。シリコンオイルの塗布量は0.1mg/A4とした。

【0338】〔測定方法および評価方法〕

(1) 最高画像濃度

40 ブラックのソリッド画像連続を10枚連続で印字し、ソリッド画像の最高画像濃度をマクベス反射濃度計で測定した。

【0339】(2) ライン幅

2ドットラインの画像信号に対応するライン画像のライン幅を印字評価システム「RT2000」（ヤーマン社製）によって測定した。

【0340】1枚目の形成画像のライン幅および20万枚目の形成画像のライン幅の何れもが200μm以下であり、かつ、ライン幅の変化が10μm未満であれば、

## 【0341】(3) カブリの発生状況

高温高湿環境下（温度33℃、80RH%）において、フルカラー画像（Y/M/C/Bkそれぞれの画素率が15%）を連続して1000枚印字した後、電源をオフにして2時間休止するモードを100回（合計100,000枚）にわたり繰り返して行い、形成画像を逐次観察して、画像汚れ（カブリ）が認められた時点の枚数を測定した。

\*

## \*【0342】(4) 現像ローラー融着の発生状況

上記の実写テストにおいて、休止時に現像スリーブを観察して、融着物が認められた時点の枚数を測定した。

## 【0343】(5) 画像斑の発生状況

ブラックの画像濃度0.4のハーフトーン画像を連続して100,000枚印字した後、目視で判定した。

## 【0344】

## 【表4】

	Bk 現像剤	Y 現像剤	M 現像剤	C 現像剤	最高画像 濃度	ライン幅(μm)		画像斑	カブリ 〔枚〕	現像ローラー 融着〔枚〕
						1枚目	20万枚目			
実施例1	1Bk	1Y	1M	1C	1.44	191	196	発生せず	発生せず	発生せず
実施例2	2Bk	2Y	2M	2C	1.42	190	198	発生せず	発生せず	発生せず
実施例3	3Bk	3Y	3M	3C	1.40	196	197	発生せず	発生せず	発生せず
実施例4	4Bk	4Y	4M	4C	1.41	192	195	発生せず	発生せず	発生せず
比較例1	比較例 1Bk	比較例 1Y	比較例 1M	比較例 1C	1.21	208	221	発生	40,000	60,000
比較例2	比較例 2Bk	比較例 2Y	比較例 2M	比較例 2C	1.08	221	240	発生	20,000	50,000

【0345】本発明内の実施例1～4は何れの特性も良いが、本発明外の比較例1及び2は何れの特性も問題が出る事がわかる。

## 【0346】

【発明の効果】第1に本発明により、所期の分子量分布を有する樹脂から構成され、トナー粒子間における組成・分子量・表面特性のバラツキがなく帯電量分布がシャープな会合型のトナーを使用し、画像鮮鋭性に優れた高品位な画像を得られる画像形成方法及び画像形成装置を提供することが出来る。

【0347】第2に本発明により、画像支持体に対する良好な接着性を確保しながら、トナーの耐破砕性およびキャリア、現像スリーブへの耐融着性の良好な画像形成方法及び画像形成装置を提供することが出来る。

【0348】第3に本発明により、画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることのない画像形成方法及び画像形成装置を提供することが出来る。

【0349】第4に本発明により、帯電特性に優れ、鮮鋭性の良好な画像を形成することができる画像形成方法及び画像形成装置を提供することが出来る。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の現像方法を説明する現像器の概略断面図とその要部断面図。

【図2】本発明において使用する定着器の概略断面図。

【図3】カラー電子写真画像形成装置の一例を示す概略断面図。

## 【符号の説明】

1、1a、1b、1c、1d 静電潜像担持体（電子写真感光体ドラム、感光体ドラム）

2a、2b、2c、2d ドラム帯電器

3、3a、3b、3c、3d 現像器

10 定着部（定着器）

16a 先端縁部

17 レーザビーム露光装置

21a、21b、21c、21d 除電露光ランプ

22a、22b、22c、22d 電位センサー

160 位置決め部材

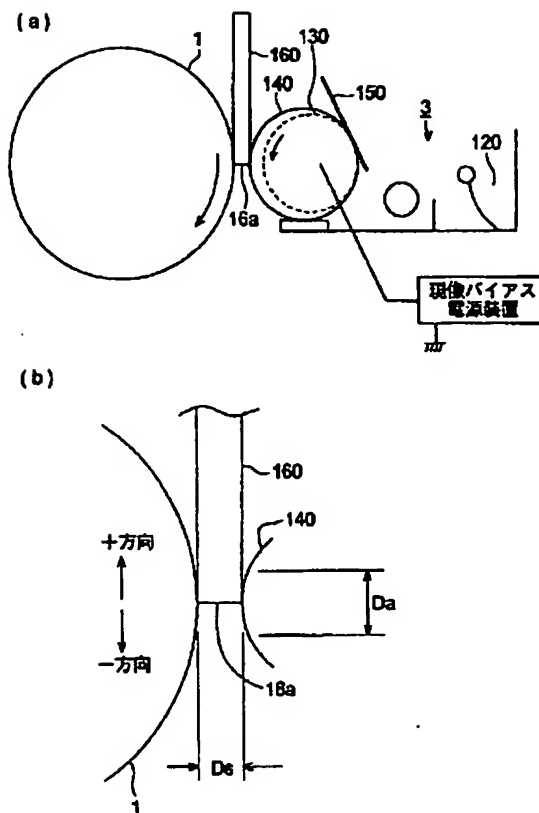
Da 現像ニップ幅

Pa、Pb、Pc、Pd 画像形成部

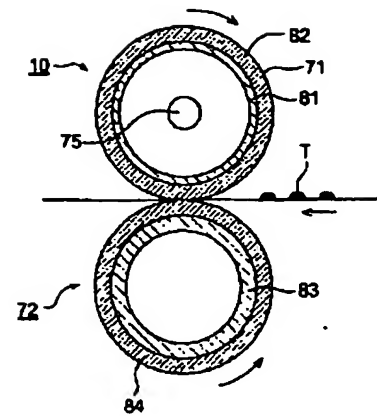
20

30

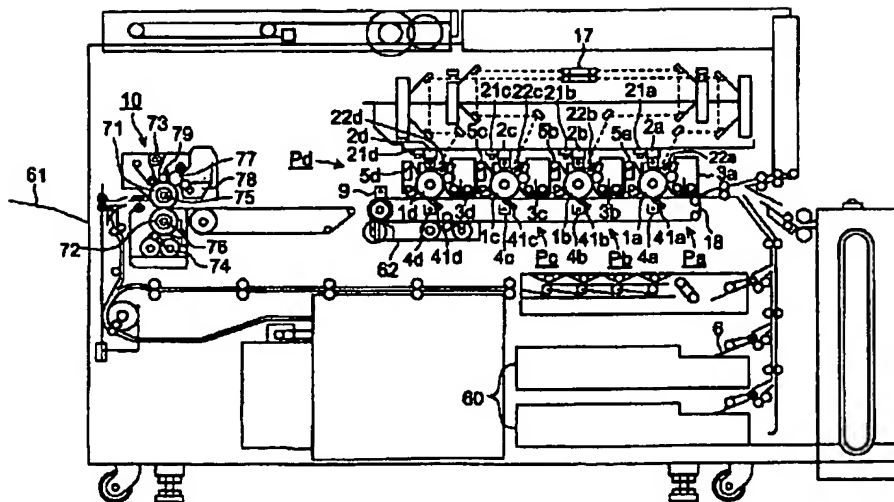
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 15/08

識別記号

5 0 4

5 0 6

F I

G 0 3 G 15/08

9/08

ターミナル (参考)

5 0 6 A

3 8 4

3 2 1

-

381

(72)発明者 山田 裕之  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA08 AA12 AA13 AA15  
AB03 AB06 CA08 CA13 CA14  
EA06 EA10  
2H073 AA01 BA04 BA13 BA21 CA14  
CA22  
2H077 AD02 AD06 AD13 AD17 AD23  
AD36 BA07 EA14 EA20 GA13